

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-083633

(43)Date of publication of application : 22.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/40

H01M 4/58

H01M 4/60

(21)Application number : 2001-213414

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.2001

(72)Inventor : HWANG DUCKCHUL

CHOI YUNSUK

CHOI SOOSEOK

LEE JEAWOAN

JUNG YONGJU

KIM JOOSOK

(30)Priority

Priority number : 2000 200042735

Priority date : 25.07.2000

Priority country : KR

2000 200047348

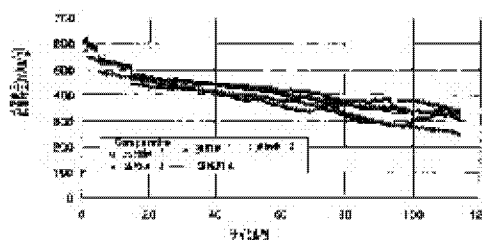
17.08.2000

KR

(54) ELECTROLYTIC SOLUTION FOR LITHIUM SULFUR BATTERY AND LITHIUM SULFUR BATTERY CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolytic solution for a lithium sulfur battery superior in volumetric characteristic and life time characteristic, and provide a lithium sulfur battery containing this.
SOLUTION: Elemental sulfur 60%, super P conducting agent 20% and polyvinyl acetate 20% are mixed in an acetonitrile solvent, and this slurry is coated and vacuum dried on Al electrical current collector coated by carbon. Aliquot of trifluorotoluene/propylene carbonate/dimethyl carbonate (20/40/40) electrolyte solution with LiSO_3CF_3 of 1M concentration is dropped on a positive electrode plate, and after a separator has been placed on it and slightly more electrolytic solution is added, and then a lithium electrode is put on it. As in the above example, the electrolytic solution is used containing 5 to 30 wt.% of the solvent, whose solubility to sulfur is not less than 20 mM, 20 to 70 wt.% of a solvent whose solubility to sulfur is not more than 20 mM and 20 to 70 wt.% of a solvent, which has a high dielectric constant and a high viscosity, and containing an electrolytic salt.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-83633

(P2002-83633A)

(43) 公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

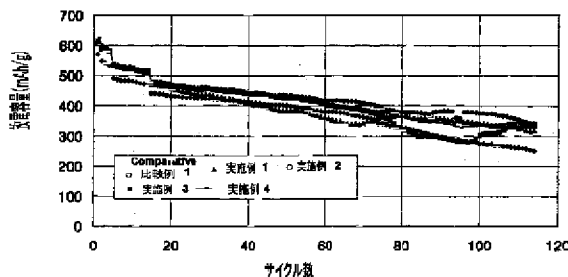
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード ⁺ (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
4/40		4/40	
4/58		4/58	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-213414(P2001-213414)	(71) 出願人	590002817 サムスン エスディアイ カンパニ リミ テッド リパブリック オブ コレア キュンキド スウォニティ パルダルジ シンドン 575
(22) 出願日	平成13年7月13日 (2001.7.13)	(72) 発明者	黄 ▲徳▼哲 大韓民国忠青南道天安市聖域洞508番地
(31) 優先権主張番号	2 0 0 0 P 4 2 7 3 5	(72) 発明者	崔 介碩 大韓民国忠青南道天安市雙龍洞 (番地な し) 日星アパート507棟401号
(32) 優先日	平成12年7月25日 (2000.7.25)	(74) 代理人	100093957 弁理士 亀谷 美明 (外1名)
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	2 0 0 0 P 4 7 3 4 8		
(32) 優先日	平成12年8月17日 (2000.8.17)		
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		

(54) 【発明の名称】 リチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 容量特性と寿命特性の優れたリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池を提供する。

【解決手段】 60%の単体硫黄、20%のスーパーP導電剤、及び20%のポリ(ビニルアセテート)をアセトニトリル溶媒で混合し、このスラリーをカーボンがコーティングされたA1電流集電体にコーティング、真空乾燥した。正極板上に1Mの濃度の LiSO_3CF_3 のトリフルオロトルエン/プロピレンカーボネート/ジメチルカーボネート(20/40/40)電解液を適量落とし、セパレータをその上に置いて電解液をもう少し加えた後、その上にリチウム電極を置いた。上記例のように、硫黄に対する溶解度が20mM以上の溶媒を5~30重量%、硫黄に対する溶解度が20mM以下の溶媒を20~70重量%、誘電定数が大きく粘度が高い溶媒を20~70重量%と電解塩を含む電解液を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫黄に対する溶解度が20mM以上である第1成分溶媒；硫黄に対する溶解度が20mM以下である第2成分溶媒；誘電数が大きく粘度が高い第3成分溶媒；及び電解塩を含むことを特徴とするリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項2】 前記第1成分溶媒が5～30重量%であり、前記第2成分溶媒が20～70重量%であり、前記第3成分溶媒が20～70重量%であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項3】 前記第2成分溶媒と第3成分溶媒との含量比が1:1であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項4】 前記第1成分溶媒は、ベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、トリフルオロトルエン、キシレン、テトラヒドロフラン及び2-メチルテトラヒドロフランからなる群より選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項5】 前記第2成分溶媒は、シクロヘキサノン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ダイグライム、テトラグライムからなる群より選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項6】 前記第3成分溶媒はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトン及びスルホランからなる群より選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項7】 前記電解液は、充電時に負極の表面に固体電解質フィルムを形成することができる添加ガスをさらに含むことを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項8】 前記添加ガスは CO_2 または SO_2 であることを特徴とする請求項7に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項9】 前記添加ガスの添加量は0.2～10重量%であることを特徴とする請求項7または8に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項10】 前記電解塩は、リチウムヘキサフルオロフォスフェート(LiPF_6)、リチウムテトラフルオロボレート(LiBF_4)、リチウムヘキサフルオロアルセナート(LiAsF_6)、リチウムパークロレート(LiClO_4)、リチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウム

トリフルオロスルホナート($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)からなる群より選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項11】 前記電解塩の濃度が0.5～2.0Mであることを特徴とする請求項10に記載のリチウムサルファ電池用電解液。

【請求項12】 リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウム/不活性硫黄の複合電極、リチウムイオンと可逆的にインターカレーションすることができる化合物及びリチウムイオンと表面で可逆的に反応することができる化合物からなる群より選択される負極活物質を含む負極；硫黄に対する溶解度が20mM以上である第1成分溶媒、硫黄に対する溶解度が20mM以下である第2成分溶媒、誘電数が大きく粘度が高い第3成分溶媒及び電解塩を含む電解液；及び硫黄元素、 Li_2Sn ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄ポリマー($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ ； $x=2.5 \sim 5.0$, $n \geq 2$)からなる群より選択される一つ以上の硫黄系列物質を含む正極活物質及び電気的に導電性物質を含む正極；からなることを特徴とするリチウムサルファ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池に係り、特に、硫黄に対する溶解度の差を有する溶媒を混合して製造されるリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池に関する。

【0002】

【従来技術】近年、携帯用電子機器の急速な発展によって2次電池の需要が増加している。携帯用電子機器の軽薄短小の傾向に対応することができる高エネルギー密度の電池開発への要求は高まる一方であり、このような要求に対応するためには、低価格で安全かつ環境保護にも十分配慮した電池の開発が急務である。

【0003】このような要求を満足させる多様な電池の中で、リチウムサルファ電池は現在まで開発されている電池のなかでもエネルギー密度の面で最も有望である。活物質として用いられるリチウムのエネルギー密度が3830mAh/g、硫黄のエネルギー密度が1675mAh/gと、用いられる活物質自体の値段が安く環境保護的な物質であるためである。しかしながら、実際にはリチウムサルファ電池システムで常用化に成功した例はまだない。

【0004】リチウムサルファ電池の常用化を困難にしている理由としては、まず、硫黄を活物質として用いると、投入した硫黄の量に対する電池内の電気化学的酸化還元反応に参与する硫黄の量を示す利用率が低くなり、電池容量がきわめて低くなることが挙げられる。

【0005】また、酸化還元反応の時に硫黄が電解質に

流出して電池寿命が劣化し、適切な電解液が選択できなかった場合には、硫黄の還元物質であるリチウムサルファイド (Li_2S) が析出して、それ以上電気化学反応に参加できなくなる問題点がある。

【0006】米国特許第6,030,720号では、主溶媒は $\text{R}_1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ (ここで n は2~10であり、 R はアルキルまたはアルコキシグループである)、共溶媒はドナーナンバー (donor number) が15以上である混合溶媒を用いる。また、クラウンエーテル (crown ether)、クリプタンド (cryptand)、ドナー溶媒のうちの少なくとも一つを含む溶媒を含む液体電解液を用いる。この電解液は放電した後に結果的にカソーライト (catholyte) になる電解液である。また上記特許には、電池のセパレーションディスタンス (separation distance) が $400\mu\text{m}$ 以下でなければならないと記載されている。

【0007】また、米国特許第5,961,672号では、リチウム金属負極にポリマーフィルムをかぶせて寿命と安全性とを改善するために1Mの LiSO_3CF_3 を含む1,3-ジオキソラン/ダイグライム/スルホラン/ジメトキシエタンが50/20/10/20の割合で混合された溶液を電解液として使用することを開示している。

【0008】米国特許第5,523,179号、米国特許第5,814,420号及び米国特許第6,030,720号では、上記の問題点を解決するための技術的改善方向を提示している。

【0009】一方、リチウム金属を負極として使用することによって、電池寿命の劣化を解決しなければならないという問題点もある。

【0010】上記の原因としては、充放電が進むことによってリチウム金属の表面から析出して成長するデンドライトが正極の表面にまでとどいて電池を短絡させ、それ以上電池としての機能を行うことができなくなること、また、リチウム表面と電解液との反応によって引き起こされるリチウムの腐食によって電池容量が減少することなどがある。

【0011】このような問題点を解決するために、米国特許第6,017,651号、米国特許第6,025,094号及び米国特許第5,961,672号などでは、リチウム電極の表面に保護膜を形成する技術を開示している。

【0012】上記のリチウム保護膜が良好に作動するための前提条件として、リチウムイオンの出入は自由でありながら、リチウムと電解質との接触を防止できなければならないということがあるが、現在まで知られている方法はいくつかの問題点を抱えている。

【0013】殆どのリチウム保護膜は、電池が組立てられた後に電解液中の添加剤とリチウムとの反応によって

リチウム保護膜が形成されるようにしたものであるが、この方法はその膜の形成が緻密でなく隙間から相当量の電解液がリチウム金属に浸透し接触するという問題点がある。

【0014】また、窒素プラズマをリチウム表面で反応させてリチウムナイトライド (Li_3N) 層をリチウム表面に形成させる方法があるが、この方法もグレインバウンダリ (grain boundary) を通じて電解液の浸透が可能であり、リチウムナイトライドが水分に弱くてその層が分解されやすく、なによりもポテンシャルウィンドウ (potential window) が低くて (0.45V) 実際に用いられにくいという問題点がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点を鑑みてなされたもので、その目的とするところは、容量特性と寿命特性の優れたリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】前述した課題を達成するために本発明は、硫黄に対する溶解度が 20mM 以上である第1成分溶媒；硫黄に対する溶解度が 20mM 以下である第2成分溶媒；誘電定数が大きく粘度が高い第3成分溶媒；及び電解塩を含むことを特徴とするリチウムサルファ電池用電解液である。

【0017】ここで、第1成分溶媒が5~30重量%であり、第2成分溶媒が20~70重量%であり、第3成分溶媒が20~70重量%であるのが好ましい。

【0018】さらに、第2成分溶媒と第3成分溶媒との含量比が1:1であるのが望ましい。

【0019】また、第1成分溶媒は、ベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、トリフルオロトルエン、キシレン、テトラヒドロフラン及び2-メチルテトラヒドロフランからなる群より選択される少なくとも一つであるのがよい。

【0020】また、第2成分溶媒は、シクロヘキサノン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ダイグライム、テトラグライムからなる群より選択される少なくとも一つであるのがよい。

【0021】また、第3成分溶媒はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトン及びスルホランからなる群より選択される少なくとも一つであるのがよい。

【0022】さらに電解液は、充電時に負極の表面に固

体電解質フィルムを形成することができる添加ガスをさらに含むことができる。

【0023】また、添加ガスは CO_2 または SO_2 であるのが好ましく、添加ガスの添加量は0.2～10重量％であるのが好ましい。

【0024】また、電解塩は、リチウムヘキサフルオロフォスフェート (LiPF_6)、リチウムテトラフルオロボレート (LiBF_4)、リチウムヘキサフルオロアルセナート (LiAsF_6)、リチウムパークロレート (LiClO_4)、リチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリフルオロスルホナート ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) からなる群より選択される少なくとも一つであるのが望ましく、電解塩の濃度は0.5～2.0Mであるのが望ましい。

【0025】また、本発明は、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウム／不活性硫黄の複合電極、リチウムイオンと可逆的にインターカレーションすることができる化合物及びリチウムイオンと表面で可逆的に反応することができる化合物からなる群より選択される負極活物質を含む負極；硫黄に対する溶解度が20mM以上である第1成分溶媒、硫黄に対する溶解度が20mM以下である第2成分溶媒、誘電定数が大きく粘度が高い第3成分溶媒及び電解塩を含む電解液；及び、硫黄元素、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄ポリマー ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5 \sim 50$, $n \geq 2$) からなる群より選択される一つ以上の硫黄系列物質を含む正極活物質及び電気的に導電性物質を含む正極からなることを特徴とするリチウムサルファ電池である。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態を詳細に説明する。リチウムサルファ二次電池は、活性硫黄 (active sulfur; S8)、リチウムサルファイド (Li_2S)、またはリチ

ウムポリサルファイド (Li_2S_n , $n = 2, 4, 6, 8$) を正極活物質として用いており、このような正極活物質をよく溶解させる溶媒を電解液として使用しなければならない。

【0027】リチウムサルファ電池の充放電が進みながら現れる硫黄化合物中の硫黄は極性が小さく、リチウムサルファイドやリチウムポリサルファイドは極性が大きいイオン性化合物である。従って、このような物質をよく溶解させるための適切な溶媒を選択することが重要である。

【0028】本発明の一実施の形態では、硫黄に対する溶解度実験を通して電解液として用いることができる溶媒を選択した後、このような溶媒を適切に組み合わせることを行なった。

【0029】本発明の一実施の形態による電解液は、硫黄に対する溶解度が20mM以上である第1成分溶媒、硫黄に対する溶解度が20mM以下である第2成分溶媒、誘電定数が大きく粘度が高い第3成分溶媒及び電解塩を含む。

【0030】本発明の一実施の形態に適した溶媒を選択するために、本発明者は、下記のような溶解度実験を行って適用できる溶媒を選択した。

【0031】硫黄の溶解度は下記の方法で測定される。溶媒40mlに硫黄粉末10mgを入れて10分間攪拌する。硫黄粉末が全部溶ければ10mg単位で硫黄を追加して溶解度を測定する。一部が溶けて一部が溶けない場合には、溶けなかった硫黄粉末をフィルターペーパーで分離して質量を測定し、部分的に溶けた硫黄の溶解度 (濃度 (mM) で計算される) を計算する。その結果は下記の表1に記載されている。

【0032】

【表1】

溶媒	溶解された硫黄の量 (mg)	溶解度 (mM)
ベンゼン	900	87.9
フルオロベンゼン (FB)	850	83.0
トルエン	860	84.0
トリフルオロトルエン (FT)	800	78.1
キシレン (XL)	790	77.1
シクロヘキサン	950	92.8
テトラヒドロフラン (THF)	490	47.9
2-メチルテトラヒドロフラン (2 Me THF)	450	43.9
シクロヘキサノン	80	7.8
エタノール (EtOH)	9	0.9
イソプロピルアルコール (IPA)	10	1.0
ジメチルカーボネート (DMC)	8	0.8
エチルメチルカーボネート (EMC)	8	0.8
ジエチルカーボネート (DEC)	8	0.8
メチルプロピルカーボネート (MPC)	8	0.8
メチルプロピオネート (MP)	15	1.5
エチルプロピオネート (EP)	15	1.5
メチルアセテート (MA)	15	1.5
エチルアセテート (EA)	15	1.5
プロピルアセテート (PA)	15	1.5
ジエトキシエタン (DME)	13	1.3
1, 3-ジオキソラン (DOXL)	13	1.3
ダイグライム (DGM)	15	1.5
テトラグライム (TGM)	14	1.4
プロピレンカーボネート (PC)	15	1.5
ガンマブチロラクトン (GBL)	8	0.8

【0033】上記表1に示されているように、第1成分溶媒として用いられる硫黄に対する溶解度が20mM濃度以上である溶媒としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、トリフルオロトルエン、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのような溶媒を用いることができる。

【0034】第2成分溶媒として用いられる硫黄に対する溶解度が20mM以下である溶媒としては、シクロヘキサノン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ジエトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、ダイグライム (2-メトキシエチルエーテル; diglyme)、テトラグライム (tetraglyme) などのような溶媒を用いることができる。

【0035】本発明の一実施の形態では硫黄に対する溶解度を測定して上記のような溶媒を選択したが、上記溶媒は単に例示にすぎず、本発明の一実施の形態の硫黄に対する溶解度を示す溶媒はいずれも使用可能である。

【0036】誘電定数が大きく粘度が高い第3成分溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、スルホラン (sulfolane) などがある。

【0037】上記第1成分溶媒は、5～30重量%を用いるのが好ましい。第1成分溶媒を5重量%未満の量で使用すると、硫黄に対する溶解度は優れる反面、リチウム (ポリ) サルファイドに対する溶解度は良好でないため好ましくない。充放電が進みながら現れる化学種は6種類であるが、そのうち硫黄は極性が小さく、5種類の

リチウムポリサルファイド (Li_2S_n ; $n=8, 6, 4, 2, 1$) は極性が大きいイオン性化合物である。したがって、硫黄に対する溶解度が優れた第1成分溶媒は第2成分溶媒に比べて少量を用いるのが全体的な溶解度の面から充放電に好ましく、第1成分溶媒は30重量%以下の量で使用するのがよい。

【0038】上記第2成分溶媒は電解液の溶解度を考慮して20～70重量%を用いるのが好ましく、20～50重量%を用いるのがさらに好ましい。

【0039】上記第3成分溶媒は極性が大きいので電解液として非常に良い条件を備えているが、粘度が大きいという短所がある。特に上記第3成分溶媒のうちのエチレンカーボネートとスルホランとは常温では固体状態で存在する。このような短所を補完するために粘度が低い第2成分溶媒を共に用いるのが好ましい。上記第2成分溶媒は、極性はそれほど大きくないが粘度が低いので第3成分溶媒の短所を補完することができる。

【0040】上記第2成分と第3成分溶媒との使用量は、粘度と誘電定数とを考慮して決められる。第3成分溶媒と第2成分溶媒との比は1:1が好ましいので、第2成分溶媒を過剰に用いたり第3成分溶媒を過剰に用いるのは好ましくない。従って、好ましい第3成分溶媒の使用量は20～70重量%、さらに好ましくは20～50重量%である。第3成分溶媒を70重量%以上用いると放電容量が急激に減少する現象が発生する。第3成分溶媒は常温では殆ど固体で存在して粘度が大きいのである。また、第3成分溶媒は極性が大きいので極性が弱いセバレータに対する含浸性が良くない短所がある。これも第3成分溶媒が70重量%以上用いられると放電容量が減少する理由の一つである。

【0041】本発明の一実施の形態に用いられる電解塩

の例としては、リチウムヘキサフルオロフォスフェート (LiPF_6)、リチウムテトラフルオロボレート (LiBF_4)、リチウムヘキサフルオロアルセナート (LiAsF_6)、リチウムパークロレート (LiClO_4)、リチウムトリフルオロメタンスルホンイルミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリフルオロスルホンート ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) などを用いることができるが、これに限られるわけではない。上記電解塩の濃度は0.5～2.0Mであるのが好ましい。

【0042】一方、本発明の一実施の形態では、上記のような電解液に、負極の表面に固体電解質フィルム (SEI; Solid Electrolyte Interface) を形成することができる少量のガス成分をさらに添加してリチウムサルファ電池の寿命を改善することができる。上記添加ガスとしては、 CO_2 または SO_2 が好ましい。添加されるガスの量は電解液を基準に0.2～10重量%であり、好ましくは0.5～5.0重量%である。

【0043】添加されるガスは、リチウムサルファ電池の充放電時に、寿命に影響を与えるリチウム負極の表面に形成されるデンドライト (dendrite) の生成を抑制する役割を果たすSEIフィルムがよく形成されるようにするもので、これにより電池の寿命特性を向上させることができる。つまり、充電時に負極の表面に電解液が分解されてSEIフィルムが生成され、デンドライトの形成を抑制する役割を果たし、負極の表面での副反応を抑制して寿命向上を助ける。

【0044】本発明の一実施の形態では上記のような電解液を含むリチウムサルファ電池を提供する。本発明の一実施の形態によるリチウムサルファ電池の負極活物質としては、リチウム金属、リチウム含有合金、リチウム／不活性硫黄の複合電極、リチウムイオンと可逆的にインターカレーションすることができる化合物、及びリチウムイオンと表面で可逆的に酸化還元反応することができる化合物を用いるのが好ましい。

【0045】上記リチウム含有合金としては、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／錫合金がある。リチウムサルファ電池は、充放電する過程で、正極活物質として用いられる硫黄が不活性物質に変化して、リチウム負極の表面に付着する。このように不活性硫黄 (inactive sulfur) は硫黄が多様な電気化学的または化学的反応をへて正極の電気化学反応にそれ以上参与できない状態の硫黄をいい、リチウム負極の表面に形

成された不活性硫黄はリチウム負極の保護膜 (protective layer) としての役割を果たす長所もある。従って、リチウム金属とこのリチウム金属上に形成された不活性硫黄との複合電極を負極として使用することもできる。上記リチウムイオンを可逆的にインターカレーションすることができる物質は炭素物質であって、リチウムイオン二次電池で一般に用いられる炭素負極活物質はいずれのものでも用いることができる。代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素、またはこれらを共に用いることができる。上記リチウムイオンと可逆的に酸化還元反応することができる化合物としては、チタニウムナイトレート、シリコン化合物があるが、これに限られるわけではない。

【0046】本発明の一実施の形態によるリチウムサルファ電池の正極活物質としては、硫黄元素、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、カソライト (catholyte) に溶解された Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物、及び炭素-硫黄ポリマー ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$; $x=2, 5 \sim 50, n \geq 2$) からなる群より選択される少なくとも一つの活物質を用いるのが好ましい。

【0047】以下、本発明の好ましい実施例を提示する。但し、下記の実施例は本発明の理解のために提示されるものであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0048】実施例1から4及び比較例1

60%の単体硫黄、20%のスーパー P導電剤、及び20%のポリ(ビニルアセテート)をアセトニトリル溶媒で混合してスラリーが完全に混合されるまで混合した後、このスラリーをカーボンがコーティングされたA1電流集電体にコーティングした。コーティングされた正極板を組立てる前に12時間以上真空下で乾燥した。正極板と真空乾燥されたセパレータとをグローブボックスに移した。正極板上に1Mの濃度の LiSO_3CF_3 を塩として使用する下記の表2の組成の電解液を適量落とした。セパレータをその上に置いて電解液をもう少し加えた後、その上にリチウム電極を置いた。組立てられた電池を常温で24時間熟成した後、カット オフ電圧が1.5～2.8Vの電圧範囲で0.1Cに1回、0.2Cに3回、0.5Cに5回、及び1.0Cに100回充放電を実施した。本実施例及び比較例で用いられた電解液の組成と充放電実施結果とを表2に示した。

【0049】

【表2】

	電解液	寿命特性 (100回/初期) (%)	初期放電容量 (mAh/g)
実施例1	トリソルオロトルエン/プロピレン カーボネート/ジメチルカーボネ ート(20/40/40)	52	612
実施例2	テトラヒドロフラン/プロピレンカ ーボネート/ジメチルカーボネ ート(20/40/40)	58	620
実施例3	2-メチルテトラヒドロフラン/プロピレン カーボネート/ジメチルカーボネート(2 0/40/40)	60	617
実施例4	トルエン/ガンマブチロラクトン/ジ メトキシエタン(20/40/40)	53	625
比較例1	1,3-ジオキソラン/ダイグライム /スルホラン/ジメトキシエタン(5 0/20/10/20)	44	571

【0050】実施例1から4と比較例1とを比較すると、比較例1の初期放電容量が571mAh/gで7～9%程度の差が現れており、寿命特性も実施例1から4の電池が比較例1に比べて約8～16%程度増加した。このような結果は図1に示されている。

【0051】表2と図1の結果から、実施例は全て比較例よりサイクルによる容量特性が優れていて寿命特性も良いことが分かる。これは実施例1から4の第1成分溶媒であるベンゼンやその誘導体、またはテトラヒドロフランやその誘導体が、極性が小さい硫黄の溶解度を増加させたためであると考えられる。

【0052】比較例1の電解液成分は本発明の一実施の形態による溶媒のうちの第2成分と第3成分とに該当する溶媒だけで構成されているので、極性が小さい硫黄の溶解度が低くて初期放電容量の減少と寿命低下の原因になったと考えられる。

【0053】実施例1から4を比較してみると、硫黄をよく溶かすベンゼンやその誘導体を用いた実施例1及び

4と、テトラヒドロフランやその誘導体を用いた実施例2及び3との間で電池性能に多少差が出るのを見ることができる。これは硫黄の溶解度が性能に影響を与えるからではなく、電解塩に対する溶解度の差異によるものであると判断される。つまり、ベンゼンまたはその誘導体よりテトラヒドロフランまたはその誘導体が電解塩をよく溶かし、リチウムイオンをよく移動させるためであると考えられる。

【0054】実施例5から7及び比較例2

下記の表3の組成を有する電解液を用いたことを除いては上記実施例1から4と同様な方法で電池を組立てた。組立てられた電池を常温で24時間熟成した後、カットオフ電圧が1.5～2.8Vの電圧範囲で0.1Cに1回、0.2Cに3回、0.5Cに5回、1.0Cに100回充放電を実施した。その結果を表3に示した。

【0055】

【表3】

		添加ガス	寿命特性100 回/初期)(%)	初期放電容量 (mAh/g)
実施例 5	2-MeTHF*/エチレン カーボネート/ジメチ ルカーボネート(20/ 40/40)	CO ₂ (2重量%)	60	632
実施例 6	2-MeTHF/エチレン カーボネート/ジメチ ルカーボネート(20/ 40/40)	SO ₂ (2重量%)	59	640
実施例 7	2-MeTHF/エチレン カーボネート/ジメチ ルカーボネート(20/ 40/40)	—	49	635
比較例 2	1,3-ジオキソラン/ダ イグライム/スルホラン /ジメトキシエタン(5 0/20/10/20)	CO ₂ (2重量%)	55	568

*2-MeTHF: 2-メチルテトラヒドロフラン

【0056】CO₂ガスを含有しない比較例1とCO₂ガスを含有する比較例2とを比較してみると、添加ガスで形成されたSEIによって寿命が44%から55%に約11%増加したが、初期放電容量は増加しなかったことが分かる。従って、電池の容量増大は電解液組成に大きな影響を受けるとことが分かる。

【0057】以上、添付図面を参照しながら本発明にかかるリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池の好適な実施形態について説明した

が、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかでありそれについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【0058】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明によれば、容量特性と寿命特性の優れたリチウムサルファ電池用電解液及びこれを含むリチウムサルファ電池を提供

することができる。

【0059】同一の電解液組成でそれぞれ添加ガスを含む実施例5と6とを見ると、寿命特性と初期容量特性との全てが優れていることが分かる。これは上記実施例5と6との電解液に添加されたガスが充電時にリチウム負極の表面にSEIフィルムを形成してデンドライトの形成を抑制し、リチウム表面での副反応を抑制したためであると判断される。

【0060】また、本発明の電解液を用いて製造されたリチウムサルファ2次電池は初期放電容量及び寿命特性

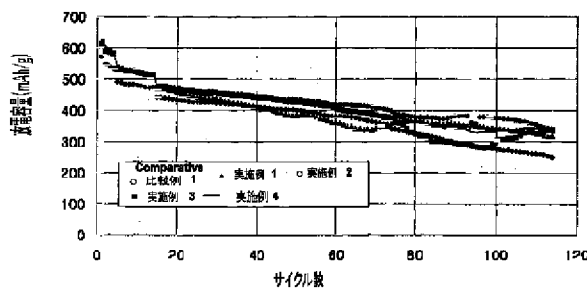
が向上したことが分かる。

【図面の簡単な説明】

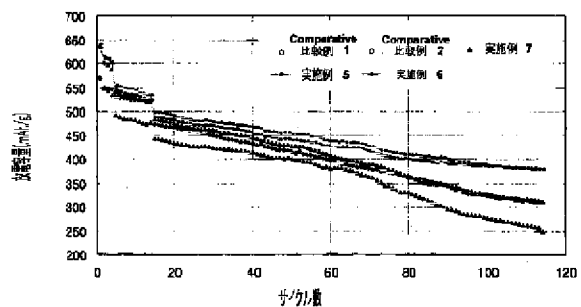
【図1】 本発明の実施例1から4及び比較例1の電解液を用いて製造されたリチウムサルファ電池のサイクル数による容量 (specific capacity) の変化を示すグラフである。

【図2】 本発明の実施例5から7、及び比較例1と2の電解液を用いて製造されたリチウムサルファ電池のサイクル数による容量の変化を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H01M 4/60

識別記号

F I

H01M 4/60

(参考)

(72)発明者 崔 水石

大韓民国忠青南道天安市白石洞(番地なし)現代アパート105棟1002号

(72)発明者 李 済玩

大韓民国忠青南道天安市寧城洞47-24番地

(72)発明者 ジョン ヨンジュ

大韓民国大田市儒城区松江洞(番地なし)松江マウルアパート202棟602号

(72)発明者 金 周石

大韓民国忠青南道天安市聖城洞508番地

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK05 AK16 AL12

AM02 AM03 AM04 AM05 AM07

AM16 HJ00 HJ01 HJ02 HJ10

HJ20

5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA11

CB12 DA13 EA23 IIA00 IIA01

HA02 HA10 HA19